

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-285140
 (43)Date of publication of application : 22.11.1988

(51)Int.Cl. C04B 24/04

(21)Application number : 62-117036
 (22)Date of filing : 15.05.1987

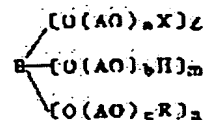
(71)Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD
 (72)Inventor : AKIMOTO SHINICHI
 HONDA SUSUMU
 YASUKOCHI TORU

(54) ADDITIVE FOR CEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled adhesive, containing a copolymer of a specific polyoxyalkylene derivative and maleic anhydride or hydrolyzate (salt) thereof as an active component and having excellent preventing effects on slump loss, drying shrinkage and water reducing effects.

CONSTITUTION: The titled additive for cement obtained by copolymerizing (a) a polyoxyalkylene derivative expressed by the formula (B is residue of a compound having 2W8 OH groups; AO is 2W18C oxyalkylene group; X is 2W5C unsaturated hydrocarbon group or acyl group; R is 1W40C hydrocarbon group; aWC are 0W1,000; and n are 1W7; m is 0W2 and $l+m+n$ is 2W8; $m/l+n \leq 1/2$; $al+bm+cn \geq 1$) with (b) maleic anhydride so as to provide preferably 3/7W7/3 molar ratio of unsaturated bond parts expressed by (X) of the component (a) to the component (b), then, as necessary, hydrolyzing the resultant copolymer (A) having 1,000W200,000 number-average molecular weight to afford a hydrolyzate (B), as necessary reacting the resultant hydrolyzate (B) with a basic substance to provide a hydrolyzate salt (C) and blending the components (A) with (B) or (C) as active components.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

12/21/2004

BEST AVAILABLE COPY

, [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-285140

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月22日

C 04 B 24/04

6512-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 セメント用添加剤

⑯ 特 願 昭62-117036

⑰ 出 願 昭62(1987)5月15日

⑱ 発 明 者 秋 本 新 一 東京都町田市図師町1326-28
⑲ 発 明 者 本 多 進 東京都大田区羽田3-1-18
⑳ 発 明 者 安 河 内 徹 神奈川県川崎市川崎区藤崎2-3-9
㉑ 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号

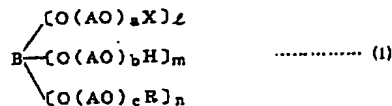
明 細 書

1. 発明の名称

セメント用添加剤

2. 特許請求の範囲

一般式(I)で示されるポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体、その加水分解物またはその加水分解物の塩を有効成分とするセメント用添加剤。



ただし、Bは2～8個の水酸基を持つ化合物の残基、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基、Xは炭素数2～5の不飽和の炭化水素基または不飽和のアシル基、Rは炭素数1～40の炭化水素基、a=0～1,000、b=0～1,000、c=0～1,000、L=1～7、m=0～2、n=1～7、L+m+n=2～8、m/L+n≤1/2、aL+bm+

cn≥1である。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はセメント用添加剤に関する。

〔従来の技術〕

セメントに添加される有機化合物として、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、メラミンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物塩、リグニンスルホン酸塩等が減水剤に、ポリエチレングリコールメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール等が乾燥収縮防止剤に用いられている。

これらの添加剤はセメント、水等からなる組成物を混練するときに使用され、使用時の水を減らす効果あるいは施工後の乾燥収縮を防止する効果はあるが、経時的に起こるセメント組成物の流動性の低下(いわゆるスランブロス)を避けることはできなかった。

特開昭59-162162号公報には、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物塩またはメラミ

ソルホン酸ホルマリン縮合物塩とアリルアルコール（アルキレンオキッド付加物）-不飽和ジカルボン酸（アルキレンオキッド付加物）共重合体との併用がスランブrossの改善に有効なことが開示されているが、必ずしも十分ではない。

〔発明が解決しようとした問題点〕

このスランブrossはコンクリート業界の最大の問題であり、この問題が解決されればコンクリートの施工時のロスが減るばかりではなく、コンクリートの可成時間が飛躍的にのびることになるので、早期の解決が渴望されていた。

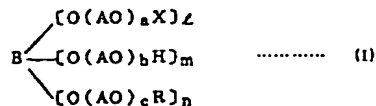
本発明はスランブrossの防止効果に優れているばかりでなく、乾燥収縮防止効果も兼備したセメント用の添加剤の提供を目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は一般式(1)で示されるポリオキシアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体、その加水分解物またはその加水分解物の塩を有効成分とするセメント用添加剤（以下、単に添加剤という）である。

チオールプロパン、1,3,5-ペンタントリオール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ソルバイド、ソルビトール-グリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトールなどの多価アルコール、キシロース、アラビノース、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マルトース、イソマルトース、トレハロース、ジヌクロース、ラフィノース、ゲンチアノース、メレシトースなどの糖類、さらにそれらの部分エーテル化物や部分エステル化物等がある。

AOで示される炭素数2～18のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシペンタメチレン基、オキシヘキサメチレン基、オキシヘプタメチレン基、オキシオクタメチレン基、オキシデカメチレン基、オキシドデカメチレン基、オキシテトラデカメチレン基、オキシヘキサデカメチレン基、オキシオクタデカメチレン基などがあるが、とくに炭素数1～4のオキシアルキレン基が好ましい。



ただし、Bは2～8個の水酸基を持つ化合物の残基、AOは炭素数2～18のオキシアルキレン基、Xは炭素数2～5の不飽和の炭化水素基または不飽和のアシル基、Rは炭素数1～40の炭化水素基、 $a=0\sim1,000$ 、 $b=0\sim1,000$ 、 $c=0\sim1,000$ 、 $L=1\sim7$ 、 $m=0\sim2$ 、 $n=1\sim7$ 、 $L+m+n=2\sim8$ 、 $m/L+n\leq 1/2$ 、 $aL+bm+cn\geq 1$ である。

一般式(1)のBを残基とする2～8個の水酸基をもつ化合物としては、カタコール、レゾルシン、ヒドロキノン、フロログルシン等の多価フェノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ドデシレングリコール、オクタデシレングリコール、ネオペンチルグリコール、ステレングリコール、グリセリ、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールエタン、トリメ

Xで示される炭素数2～5の不飽和の炭化水素基または不飽和のアシル基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、3-ブタニル基、4-ペンタニル基、3-メチル-3-ブタニル基、アクリル基、メタクリル基、ビニルアセチル基、アリルアセチル基等がある。

Rで示される炭素数1～40の炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、イソトリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、イソヘキサデシル基、オクタデシル基、イソオクタデシル基、オレイル基、オクチルドデシル基、ドコシル基、デシルテトラデシル基、ペンシル基、クレシル基、ブチルフエニル基、ジブチルフエニル基、オクチルフエニル基、ノニルフエニル基、ドデシルフェニル基、ジオクチルフエニル基、ジノニルフエニル基、ナフチル基、ステレン化フェ

ニル基などがある。

共重合体の加水分解物は、共重合した無水マレイン酸単位が加水分解してマレイン酸単位となったものである。

共重合体の加水分解物の塩は、このマレイン酸単位が塩を形成したものであり、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩等のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩のほか、アンモニウム塩や有機アミン塩がある。

有機アミン塩としては、メチルアミン塩、エチルアミン塩、プロピルアミン塩、ブチルアミン塩、アミルアミン塩、ヘキシルアミン塩、オクチルアミン塩、2-エチルヘキシルアミン塩、デシルアミン塩、ドデシルアミン塩、イソトリデシルアミン塩、テトラデシルアミン塩、ヘキサデシルアミン塩、イソヘキサデシルアミン塩、オクタデシルアミン塩、イソオクタデシルアミン塩、オクテラドデシルアミン塩、ドコシルアミン塩、デシルテトラデシルアミン塩、オレイルアミン塩、リノールアミン塩、ジメチルアミン塩、トリメチルアミ

ン塩、アニリン塩等の脂肪族や芳香族のモノアミン塩、エチレンジアミン塩、テトラメチレンジアミン塩、ドデシルプロピレンジアミン塩、テトラデシルプロピレンジアミン塩、ヘキサデシルプロピレンジアミン塩、オクタデシルプロピレンジアミン塩、オレイルプロピレンジアミン塩、ジエチレントリアミン^(注)、トリエチレントトラミン^(注)、テトラエチレンペンタミン^(注)、ペンタエチレンヘキサミン^(注)等のポリアミン塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、モノイソプロパノールアミン塩、ジイソプロパノールアミン塩、トリエタノールアミン塩、これらのアルキレンオキシド付加物の塩、第一または第二アミンのアルキレンオキシド付加物の塩等のアルカノールアミン塩、リジン塩、アルギニン塩等のアミノ酸塩がある。

これらのうち、とくにアルカリ金属塩、アンモニウム塩およびアルカノールアミン塩が好ましい。

本発明の添加剤は一般式(1)のXで示される不飽和結合の部分と無水マレイン酸、マレイン酸また

はマレイン酸塩部分とがモル比で3:7~7:3、とくに約1:1のものが好ましい。

Xの炭素数は重合性と関係があり、長すぎると重合性が乏しくなるので、炭素数2~5が適当である。

lで示されるXの数は1であると直線的な共重合体ができ、2以上~~の化合物を使用すると~~^でと集積した共重合体を形成する。

l, m, nの関係であるが、mは0~2の範囲であれば良いが、あまり多いと重合反応中に酸とのエステルが生成しやすい。エステルが生成しているとセメントに添加して使用する時に、加水分解を起こしてしまうので好ましくなく、少ない方が良い。従って、l, m, nの関係は $m/l+n \leq 1/2$ が好ましい。

また、a, bおよびcはそれぞれ0~1000で、 $al+bm+cn \geq 1$ であるが、とくに $al+bm+cn = 1 \sim 300$ が好ましい。

AOの炭素数と付加モル数、さらにRとの組合せて本発明の添加剤は親水性にも親油性にもする

ことができる。AOがオキシエチレン基単独の場合や他のオキシアルキレン基との混合物でオキシエチレン基が25%以上の場合には本発明の添加剤は親水性のものとなるが、それ以外の場合には親油性になる。親油性のときはセメントに混練しにくくなるが、消泡性が出てくるので泡を発生させたくない場合には有利である。

親水性の共重合体でも親油性の共重合体でも添加剤として有効であるが、消泡性等の他の性能を考慮せずにスランブロス防止と旋巻収縮防止効果のみに着目した場合にはある程度水に溶ける共重合体の効果が最大であり、任意に水に溶解する共重合体や全く水に溶解しない共重合体の効果は若干低下する。

共重合体は一般式(1)の化合物と無水マレイン酸、マレイン酸またはマレイン酸塩とを過酸化触媒を用いて共重合させることによって容易に得ることができる。その際、スチレン、 α -オレフィン、酢酸ビニル等の他の共重合可能な成分を混合して共重合させても良い。

共重合体の数平均分子量はとくに限定されないが、約1000～200000、酸または塩の部分が1分子中に4個以上あるものが好ましい。

本発明の添加剤は、B、AO、X、R、 α 、m、nを適当に変化させることにより、水溶性の液体から水難溶性の固体まで変化させることができ、水溶液でも粉体でも使用できる。作業性を考えると液体のものは水溶液で使い、固体のものは粉体にして、セメントにあらかじめ混合しておくとうりしやうい。

本発明の添加剤の添加濃度はセメントに対して0.05～5重量%、好ましくは0.2～2重量%である。

〔発明の効果〕

本発明の添加剤は共重合性のポリオキソアルキレン誘導体と無水マレイン酸との共重合体、その加水分解物またはその加水分解物の塩を有効成分とするように構成したことにより、スランブロス防止および乾燥収縮防止効果に優れたものである。

〔実施例〕

なお、参考のため材令35日の圧縮強度も測定した。

これらの結果を表2に示すが、本発明品がスランブロス防止と乾燥収縮防止効果に優れており、圧縮強度等強度に影響を与えないことがわかる。

添加剤として表1に示す本発明品および比較品を用いて試験を行った。%は重量基準である。

配合組成 (kg/m³)

水	165
セメント	300
砂	758
砂利(最大寸法25mm)	1067
AE減水剤	0.75
(日曹マスタービルダー牌：ポリリス系5L)	
添加剤(セメントに対し1%)	3.0
水/セメント比	55.0%
細骨材率	42.0%

上記の各成分をモルタルミキサーにとり、毎分4回転で混練を続け、30分ごとに90分までスランブスを測定した。90分経過後(たとし、表1中底12、底13および底17は6.0分経過後)10×10×40mmの供試体を作製し、材令1日で脱型し、材令7日まで20℃で水中養生し、以後20℃、相対湿度65%の条件下に放置した後、コンパレータ法を用いて乾燥収縮率を測定した。

表 2

属	No.	ス ラ ン プ (cm)				乾燥収縮率 (%)			圧縮強度 (Kg/cm ²)
		乾燥直後	30分後	60分後	90分後	7日	14日	28日	
本 発 明 品	1	17.2	17.0	16.5	15.6	0.020	0.033	0.042	405
	2	17.7	17.5	17.3	17.0	0.018	0.030	0.036	411
	3	18.0	17.9	17.8	17.5	0.017	0.030	0.036	407
	4	18.0	17.8	17.4	17.2	0.018	0.032	0.039	413
	5	17.9	17.6	17.4	17.2	0.020	0.032	0.040	407
	6	17.8	17.5	17.0	16.8	0.019	0.030	0.037	407
	7	17.4	17.2	17.0	16.7	0.020	0.033	0.044	402
	8	16.5	16.0	15.3	14.4	0.017	0.029	0.032	411
	9	17.7	17.5	17.3	17.1	0.018	0.030	0.038	409
	10	18.0	17.9	17.7	17.4	0.020	0.035	0.038	418
	11	17.6	17.4	17.2	16.9	0.020	0.034	0.041	415
比 較 品	12	16.0	12.2	9.0	未測定	0.013	0.029	0.030	420
	13	17.8	12.5	8.8	未測定	0.024	0.046	0.060	400
	14	17.4	15.8	13.8	12.9	0.025	0.044	0.060	393
	15	17.2	15.5	13.0	11.8	0.024	0.046	0.061	395
	16	17.1	16.3	14.5	13.7	0.025	0.048	0.062	397
	17	14.0	11.2	8.3	未測定	0.026	0.046	0.060	395

特許出願人 日本油脂株式会社

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成6年(1994)11月22日

【公開番号】特開昭63-285140

【公開日】昭和63年(1988)11月22日

【年通号数】公開特許公報63-2852

【出願番号】特願昭62-117036

【国際特許分類第5版】

C04B 24/04 2102-4G

手続補正書(自発)

平成6年5月15日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和63年 特許願 第117038号

2. 発明の名称

セメント用添加剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒100

東京都千代田区有明町1丁目10番1号

(434)

日本物産株式会社

代表者 岡本 甲子男

電話 03-55890-6385

4. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄および「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。

(2) 明細書第4頁第1行~第5頁第13行の

「
$$\begin{matrix} & [O(AO)_aX]_1 \\ B & \swarrow \\ & [O(AO)_bH]_2 \end{matrix}$$
」「
$$\begin{matrix} & [O(AO)_aX]_1 \\ B & \swarrow \\ & [O(AO)_bR]_2 \end{matrix}$$
」「
$$\begin{matrix} & O(AO)_aX \\ Z & \swarrow \\ & O(AO)_bR \end{matrix}$$
」「
$$\begin{matrix} & O(AO)_aX \\ Z & \swarrow \\ & O(AO)_bR \end{matrix}$$
」

(ただし、Zは2個の水酸基をもつ化合物の残基、AOは炭素数2~18のオキソアルキレン基、Xは炭素数2~8の不飽和の炭化水素基、Rは炭素数1~40の炭化水素基、a=0~1000、b=0~1000、a+b≧1である。)

一般式(1)のZを残基とする2個の水酸基をもつ化合物としては、カチコール、レゾルシン、ヒドロキノンの2価フェノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサレングリコール、オクタデレングリコール、ネオペンタグリコール、ステレングリコール等の2価アルコールがある。」

(3) 同第5頁第20行の「炭素数1~4」を「炭素数2~4」に訂正する。

(4) 同第5頁第2行の「または不飽和のアレル基」を削除する。

(5) 同第5頁第4行~第6行の「、アクリル基、メタクリル基、ビニルアセチル基、アリルアセチル基」を削除する。

(6) 同第9頁第5行~第15行の「Zで示されるXの」が好ましい。」を削除する。

(7) 同第9頁第16行~第18行の「また、」が好ましい。」をつぎの文に訂正する。

「また、aおよびbはそれぞれ0~1000で、a+b≧1であるが、とくにa+b=1~300が好ましい。」

(8) 同第11頁第4行~第5行の「D、AO、X、R、g、m、n」を「Z、AO、X、R、a、b」に訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.